

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА. ТЕРМОДИНАМИКА

§16. Методы описания систем многих частиц: динамический метод

В механике, изучению которой были посвящены все предыдущие параграфы, рассматривалось движение материальных тел, свойства которых моделировались в виде понятий материальной точки (МТ) и абсолютно твёрдого тела (АТТ).

Модель МТ	Модель АТТ
<ul style="list-style-type: none">• пренебрегаем размерами системы;• пренебрегаем внутренним устройством системы.	<ul style="list-style-type: none">• тело занимает некий объём пространства;• внутреннее устройство системы выражается через: $\rho = \frac{dm}{dV}$ – распределение массы по объёму, не зависящую от времени.

Ни в первой, ни во второй модели никак не учитываются внутренние свойства материальных тел. Следовательно, эти модели не применимы, когда надо решать задачи о внутренних свойствах тел, в которых на первый план выходят вопросы о структуре тела и движении одних частей тела относительно других.

Примерами подобных задач могут служить: задачи о тепловых двигателях; задачи об изменении агрегатных состояний веществ и т.д.

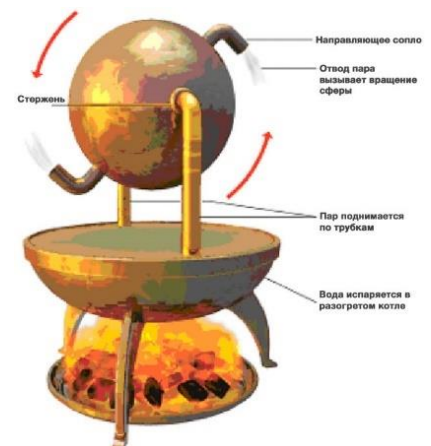
В подобных задачах приходится использовать новую иную модель материального тела.

Материальное тело:

- состоит из атомов/молекул – частиц вещества;
- частицы взаимодействуют друг с другом по некоторым законам;
- частицы движутся друг относительно друга;

Сами атомы и молекулы, входящие в состав материального тела, могут быть представлены по-разному в зависимости от сложности решаемых задач:

а) атомы/молекулы – МТ;



Эолипил – тепловой двигатель
Герона Александрийского
вторая половина I века н.э.

- б) атомы/молекулы – ТТ;
- с) в некоторых задачах приходится учитывать внутреннюю структуру и движение внутри частиц.

Но говоря об этой новой модели материального тела, важно понимать, что теперь, заменяя материальное тело на систему N МТ, мы будем иметь дело с очень большим количеством точек ($N \rightarrow \infty$).

Например, наше материальное тело – 1 см^3 воздуха при *нормальных условиях* (НУ: $P = 10^5 \text{ Па}$, $T = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ К}$), в этом случае число частиц системы $N = 2,7 \cdot 10^{19}$. В задачах механики число точек в системе, описывающей материальное тело, было разумно ограничено (см. рисунок из §2: $N = 14$).

Новая модель описания материального тела (как системы с бесконечно большим числом точек) требует и новых методов изучения поведения. Прежним остаётся лишь представление о «состоянии» системы (§4) как совокупности радиус-векторов всех точек системы и всех их векторов скорости:

$$\begin{pmatrix} \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N \\ \vec{v}_1 \dots \vec{v}_N \end{pmatrix}.$$

Существует три метода описания систем: динамический, статистический и термодинамический.

Динамический метод описания систем с большим количеством точек (частиц).

Как было сказано выше, все частицы системы (атомы/молекулы) движутся под действием других частиц и внешних полей. Поэтому, зная радиус-векторы всех точек системы и все их векторы скорости в некоторый момент времени, можно вычислить положение и скорости всех частиц во все последующие моменты времени, т.е. получить детальную информацию о каждой частице и, следовательно, о всей системе в целом. Для этого необходимо решить соответствующие дифференциальные уравнения.

$$t = t_0: \quad \text{все } \begin{pmatrix} \vec{r}_1(t_0) \dots \vec{r}_N(t_0) \\ \vec{v}_1(t_0) \dots \vec{v}_N(t_0) \end{pmatrix} \text{ известны:}$$

для любой точки системы i справедливы следующие выражения:

$$\frac{\vec{F}_i(\vec{r}_i; \vec{v}_i)}{m_i} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{a}_i = \frac{d\vec{v}_i}{dt} \Rightarrow \vec{v}_i(t) = \vec{v}_i(t_0) + \int \vec{a}_i dt$$

$$\vec{v}_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d\vec{r}_i}{dt} \Rightarrow \vec{r}_i(t) = \vec{r}_i(t_0) + \int \vec{v}_i dt$$

Решаем дифференциальные уравнения и знаем положение системы для любого t :

$$\begin{pmatrix} \vec{r}_1(t) \dots \vec{r}_N(t) \\ \vec{v}_1(t) \dots \vec{v}_N(t) \end{pmatrix}.$$

Однако, вся полученная таким образом информация оказывается довольно «проблемной» или даже «бесперспективной» для нас.

✚ Рассмотрим систему с числом точек, равных числу Авогадро: $N = N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ штук.

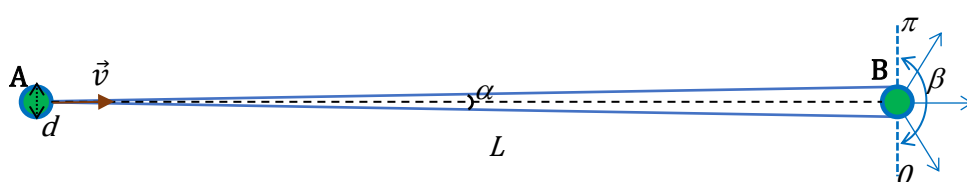
«Состояние» этой системы описывается $2N$ векторными параметрами: $\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; \vec{v}_1 \dots \vec{v}_N$, а точнее даже $6N$, т.к. сохранение информации о векторе подразумевает сохранение трёх его компонент:

$$\left. \begin{array}{l} \vec{r}_i \rightarrow (x_i; y_i; z_i) \\ \vec{v}_i \rightarrow (v_{x_i}; v_{y_i}; v_{z_i}) \end{array} \right\} \text{итого } 3 \cdot 2N = 6N \text{ параметров.}$$

Т.е. для описания «состояния» нашей системы потребуется $6N = 6 \cdot 6 \cdot 10^{23} \approx 4 \cdot 10^{24}$ чисел.

Даже если запись каждого числа мы будем производить с одинарной точностью (оставлять 6 – 7 значащих цифр – в информатике это соответствует описанию переменной типом *Real4* или *Single* – занимает 4 байта), то для записи информации о «состоянии» всей системы нам понадобится $6N \cdot 4 \text{ байт} \approx 1,6 \cdot 10^{25} \text{ байт} \approx 10^{16} \text{ Гбайт} = 10^{13} \text{ Тбайт}$ памяти. Это нереально большой объём (максимальный объём информации на жёстком диске 2019 г – 16 Тбайт). Если количество точек (частиц) в системе больше, то объём информации о ней тоже возрастает. Соответственно, хранение подобной информации о «состоянии» системы – сложная техническая задача, не говоря уже о решении такого числа дифференциальных уравнений.

✚ Оказывается, однако, что даже в простых случаях такой подход оказывается бесперспективен. Рассмотрим совсем простую систему – «плоский» разреженный газ, в



котором частицы практически не взаимодействуют. В этом приближении

они летят равномерно и прямолинейно, изредка сталкиваясь друг с другом. Предположим, что для такой системы мы в начальный момент времени знаем значения радиус-векторов всех точек системы и всех векторов скоростей: $\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N$; $\vec{v}_1 \dots \vec{v}_N$. Рассмотрим две произвольные частицы: **A** и **B**. В следующий момент времени частица **A**, например, должна попасть в частицу **B**. Это произойдёт только, если частица **A** движется к частице **B**, так что её вектор скорости не отклоняется от линии, соединяющей частицы, на угол больший, чем

$$\alpha \sim \text{tg} \alpha = d/L.$$

Здесь $d = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ – диаметр атома, $L = 0,1 \text{ мкм} = 10^{-7} \text{ м}$ – среднее расстояние, которое пролетает частица между столкновениями, т.е. $\alpha = \frac{10^{-10}}{10^{-7}} \sim 10^{-3} \text{ рад}$. Если мы знаем положение и скорости всех частиц системы, то можем позволить и такое точное прицеливание.

После удара частица **B** может отскочить под любым углом: $0 \leq \beta \leq \pi$, рад. При таких соотношениях между d и L точное прицеливание невозможно – центрального (лобового) столкновения не будет, т.е. угол разлёта действительно такой большой. Он превышает первоначальный угол прицеливания α в $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{3,14}{10^{-3}} \approx 10^3$ раз. После всего одного столкновения новое положение частицы **B** отличается от первоначального положения (внутри угла α) на три порядка. Фактически, это означает, что новое состояние определяется третьей значащей цифрой в начальных условиях. После следующего столкновения: $\frac{\beta_2}{\alpha} = \frac{10^3}{10^{-3}} = (10^3)^2 = 10^6$ раз. После третьего: $(10^3)^3 = 10^9$ раз и т.д. После 50 столкновений отличие будет в $(10^3)^{50} = 10^{150}$ раз и будет определяться 150-й цифрой в начальных условиях. Очевидно, что не только невозможно задать начальный условия с такой точностью, но и уже нельзя пренебрегать воздействием окружающего мира. Человек, вставший со стула на противоположной стороне Земли изменяет гравитационную силу в 30-й цифре... 50 столкновений – это *не много*, известно, что при нормальных условиях каждая частица за 1 секунду испытывает $\approx 10^9$ столкновений с другими частицами. Таким образом, мы очень быстро потеряем известную нам в начальный момент информацию о частице **B**. Нам будет казаться, что она ведёт себя непредсказуемо (*хаотично* мечется). Частиц, как мы знаем, в системе много, и все они ведут себя подобно частице **B**. Поэтому, для систем, состоящих из большого количества частиц, даже имея точную информацию о системе в некоторый момент времени, невозможно будет сказать, что будет с системой через 1 секунду. Поведение таких

систем непредсказуемо (*хаотично*). Можно сказать, что система очень быстро «забывает» своё предыдущее состояние – «склероз» системы с большим числом частиц. Следовательно, динамический метод описания систем многих частиц (минусы метода):

- неосуществим с технической точки зрения (затраты на хранение информации);
- непригоден с теоретической точки зрения («склероз» системы);
- бесполезен с практической точки зрения (для задачи о повышении эффективности теплового двигателя знание обо всех $\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N$; $\vec{v}_1 \dots \vec{v}_N$ частиц рабочего тела двигателя бесполезно).

Всё же этот метод не совсем бесполезен. Для дальнейшего описания систем многих частиц (плюсы метода) у нас остаётся понятие *микросостояния системы* – набора всех $\begin{pmatrix} \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N \\ \vec{v}_1 \dots \vec{v}_N \end{pmatrix}$ и понятие об *энергии системы*.

Энергия системы многих частиц.

Вспомним механику. Энергия системы N МТ складывалась из кинетической и потенциальной энергии точек системы: $E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$, каждую из которых можно было представить как сумму двух слагаемых: собственную энергию и «внешнюю»: $E_{\text{кин}} = E'_{\text{кин}} + E_{\text{кин}c}$ (см. §12) и $E_{\text{пот}} = E_{\text{пот}}^{\text{взаим}} + E_{\text{пот}}^{\text{внеш}}$ (см. §10).

Договоримся, что при всех дальнейших описаниях наши системы многих частиц будут как целое покоиться, и что число частиц в системах будет постоянным $N = \text{const}$. Первого легко добиться, ведя описание систем частиц в системе отсчёта центра масс (в Ц-системе, §12). Второе потребуем, что бы наши модели не были слишком сложными (задачи, в которых $N \neq \text{const}$ пока рассматривать не будем).

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i'^2}{2} + \cancel{\frac{mv_c^2}{2}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N E_{\text{пот}ij} + \sum_{i=1}^N E_{\text{пот}i}^{\text{внеш}}$$

Если проанализировать оставшиеся в формуле слагаемые, то можно выделить слагаемые, связанные с внутренним устройством системы: $\sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i'^2}{2}$, $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N E_{\text{пот}ij}$, и слагаемые, связанные с положением системы относительно внешних тел: $\sum_{i=1}^N E_{\text{пот}i}^{\text{внеш}}$.

Дальше «'» в слагаемых кинетической энергии опускаем. По умолчанию система отсчёта всегда будет Ц-системой.

Поэтому, энергию системы можно представить как $E = U + E_{\text{пот}}^{\text{внеш}}$, где

$$U = E'_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}^{\text{взаим}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N E_{\text{пот}ij}$$

внутренняя энергия системы многих частиц.

На самом деле, в нашем сознании такое деление на внутреннюю и внешние части происходит естественным образом: говоря, что скорость движения тела велика, мы имеем в виду, что тело быстро перемещается в пространстве; если же, сказать, что скорость частиц тела велика, имея в виду их внутреннее движение, то это будет означать, что тело сильно нагрето.

В дальнейшем описании материальных тел как систем многих частиц для нас будет важна именно внутренняя энергия этих систем.

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N E_{\text{пот}ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \Rightarrow U = U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{v}_1 \dots \vec{v}_N) - \text{см. §5}$$

внутренняя энергия – функция состояния системы.

Существуют системы частиц, у которых энергия взаимодействия оказывается существенно меньше их кинетической энергии:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N E_{\text{пот}ij} \ll \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2}.$$

В таком случае меньшим слагаемым можно пренебречь: $U = E'_{\text{кин}} = \sum_{i=1}^N E_{\text{кин}i}$ – внутренняя энергия определяется через кинетическую энергию движения самих частиц (и энергию их составляющих, если при описании необходимо учитывать строение молекул вещества).

Системы многих частиц, для которых справедливо предыдущее соотношение называют – *идеальный газ* (ИГ), поскольку только у газов расстояние между частицами настолько велико, что кинетическая энергия частиц действительно превышает потенциальную энергию их взаимодействия.

$$U = \sum_{i=1}^N E_{\text{кин}i}$$

внутренняя энергия идеального газа.

Идеальный газ (ИГ):

- система большого количества частиц;
- частицы системы – МТ, конечной массы;
- между частицами отсутствуют силы взаимодействия, действующие, когда частицы находятся на некотором расстоянии друг от друга;

- частицы системы сталкиваются друг с другом, обмениваясь при этом энергией.

Последнее условие необходимо, чтобы не потерять характерное для систем многих частиц *хаотичное* поведение.

Простота модели ИГ делает её удобной для первоначального изучения систем многих частиц. В обычных условиях все реальные газы ведут себя как идеальные. Отличия появляются только при больших давлениях ($P \gg 10^5$ Па) или низких температурах ($T \ll 273$ К):

- 1) при больших давлениях расстояние между частицами газа значительно уменьшается $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, и, следовательно, сила взаимодействия и энергия взаимодействия возрастают;
- 2) при малых температурах частицы двигаются медленно, кинетическая энергия системы снижается:

$$E_{\text{кин}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2}.$$

В таких случаях утверждать, что энергия взаимодействия существенно меньше кинетической энергии, нельзя – модель ИГ не применима:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N E_{\text{пот}_{ij}} \approx \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2}.$$